

福井県内の河川における リン酸エステル系難燃剤の実態について

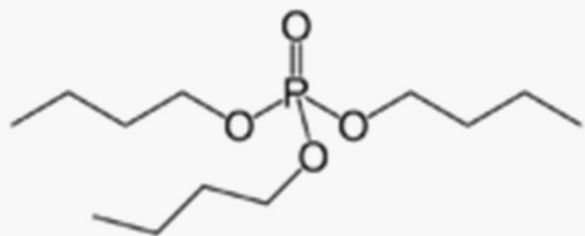
福井県衛生環境研究センター

環境部 大気・化学物質研究G

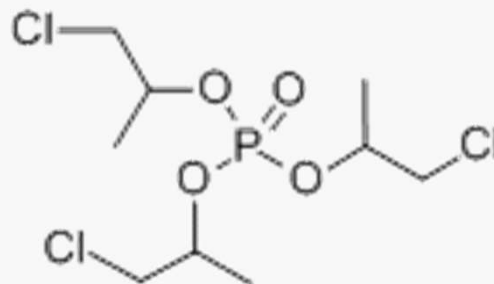
○川村恭平、西澤憲彰

リン酸エステル系難燃剤* とは？

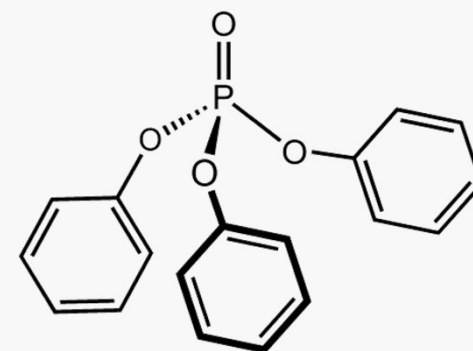
防災を目的としてプラスチックや繊維などに添加されており、製品の種類に応じ様々な物質が使用されている。



リン酸トリブチル



リン酸トリス (2-クロロイソプロピル)



リン酸トリフェニル

* Phosphate ester flame retardants ; PFRs

PFRsの有害性

リン酸トリブチル

- コリンエステラーゼ阻害作用
(頭痛、瞳孔収縮)
- 水生環境有害性 (急性・慢性) GHS分類 2

リン酸トリクレジル

- 末梢神経障害 (嘔吐、下痢、運動障害)
- 水生環境有害性 (急性) GHS分類 1

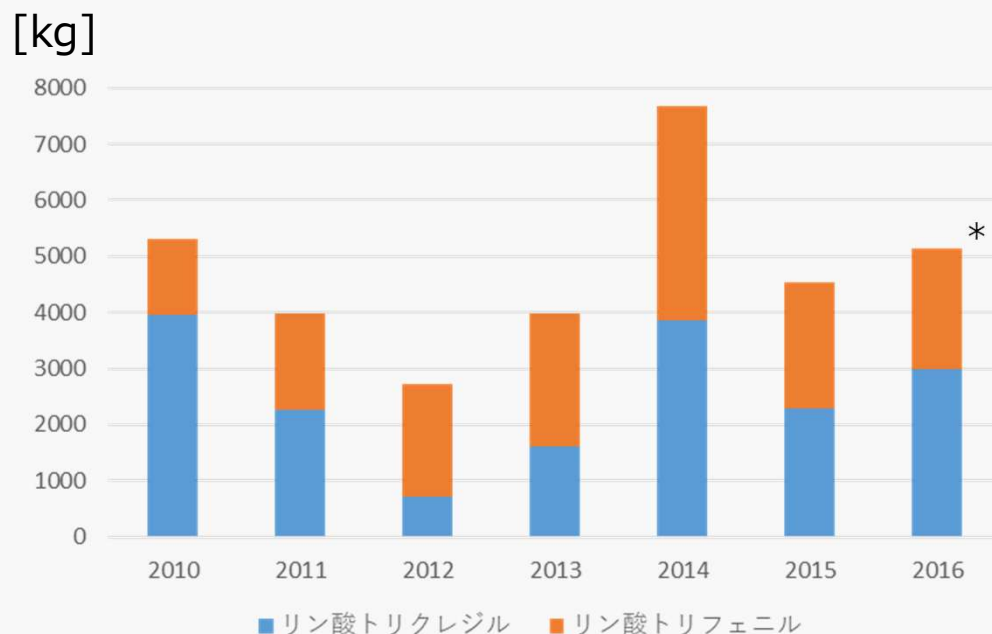
GHS分類

- | | |
|------------------|-----------------|
| 1 : 水生生物に非常に強い毒性 | 3 : 水生生物に有害 |
| 2 : 水生生物に毒性 | 4 : 水生生物に有害のおそれ |

福井県内の使用状況

化学物質排出移動量届出制度（PRTR） における排出・移動量（合計）の推移

繊維工業とプラスチック製品製造業から、
年間約5000kgを排出・移動



リン酸トリフェニル
全国 7 位*

リン酸トリクレジル
全国 9 位*

福井県内の河川の状況

繊維やプラスチックなどに使用されていた
臭素系難燃剤HBCDが平成26年に
化審法第1種特定化学物質に指定

実態調査で、九頭竜川水系から高濃度のHBCDを検出



代替物質の1つであるPFRsの使用量増加に伴う
水環境への影響が懸念

本調査の目的

県内河川のPFRs汚染の実態を把握



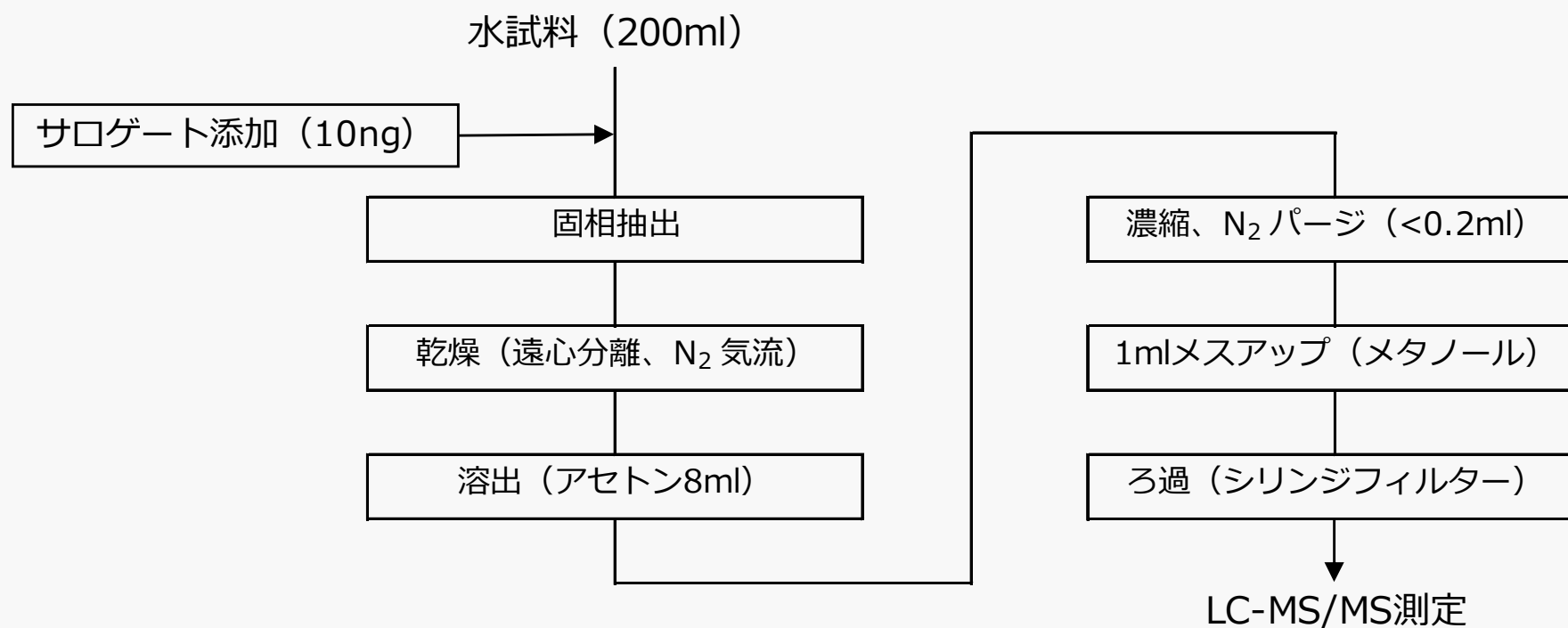
環境影響や健康被害のリスク軽減に寄与

調査対象物質

既存の報告をもとに、難燃剤としての使用
が示唆される 9 物質を選定

- | | |
|-------------|---------------------------|
| ① リン酸トリエチル | ⑥ リン酸トリス(2-ブトキシエチル) |
| ② リン酸トリプロピル | ⑦ リン酸トリス(2-クロロエチル) |
| ③ リン酸トリブチル | ⑧ リン酸トリス(2-クロロイソプロピル) |
| ④ リン酸トリフェニル | ⑨ リン酸トリス(1,3-ジクロロ-2-プロピル) |
| ⑤ リン酸トリクレジル | |

前処理方法



測定条件

LC 装置	(株) 島津製作所製 LC-20 series
カラム	CORETECS™ (φ2.1 mm×100 mm、粒径1.6 μm)
カラム温度	40 °C
流速	0.2 ml/min
移動相	A : 0.1%ギ酸 B : メタノール 0 ~ 5 min A : 70% B : 30% 5 ~ 30 min A : 70→0% B : 30→100%
試料注入量	20 μl
MS 装置	(株) 島津製作所製 LC/MS-8050
イオン源	ESI (+)
測定モード	MRM

検出下限値・定量下限値

	検出下限値[ng/l]	定量下限値[ng/l]	PNEC[ng/l]
① リン酸トリエチル	0.30	0.95	
② リン酸トリプロピル	0.55	1.8	
③ リン酸トリブチル	0.40	1.4	21,000
④ リン酸トリフェニル	0.75	2.5	3,000
⑤ リン酸トリクレジル	0.20	0.75	3,000
⑥ リン酸トリス(2-ブトキシエチル)	0.85	2.9	
⑦ リン酸トリス(2-クロロエチル)	3.5	12	100,000
⑧ リン酸トリス(2-クロロイソプロピル)	0.45	1.5	
⑨ リン酸トリス(1,3-ジクロロ-2-プロピル)	0.90	3.0	

PNEC：予測無影響濃度

調査対象河川

県内 30 河川の環境基準点等 32 地点

調査時期

平成29年 秋（10～12月）

平成30年 冬・春・夏

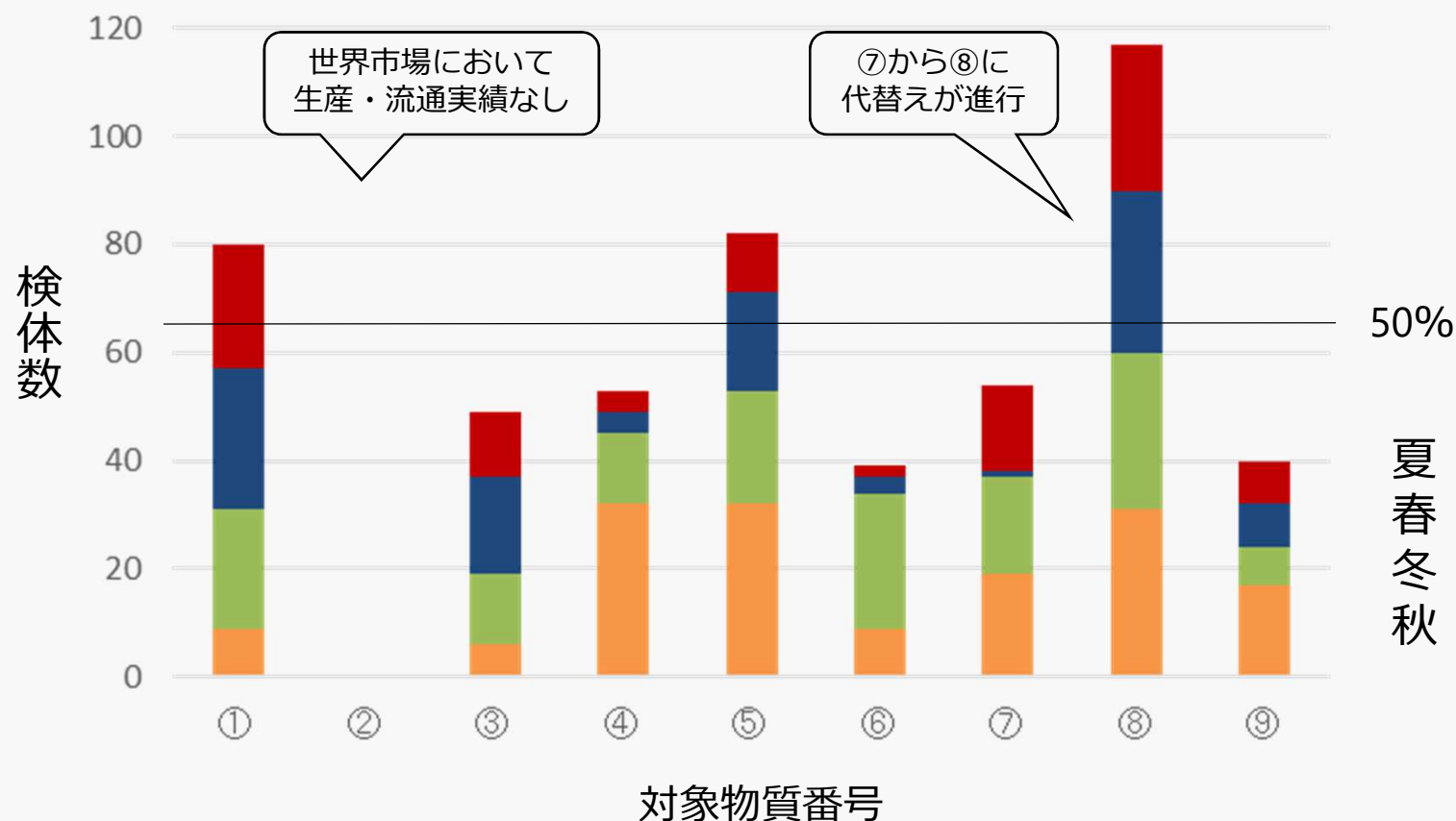
（1～3、4～6、7～9月）

計 4 回



対象物質の検出状況

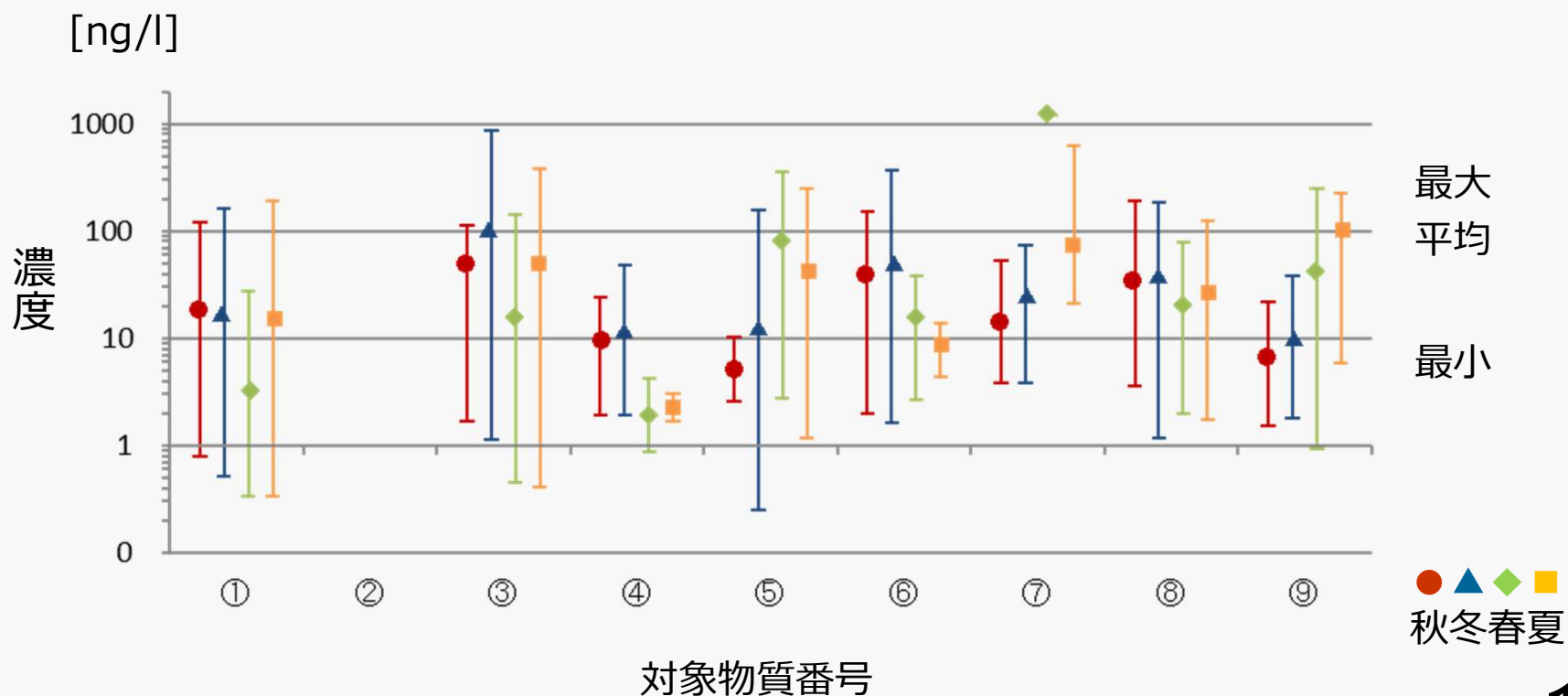
- ②リン酸トリプロピルを除く 8 物質を検出
☆ 県内河川に存在しているPFRsを特定



対象物質の濃度範囲

濃度範囲は 0.25~12,00ng/l

☆ 予測無影響濃度 (3,000~100,000ng/l) 以下



各採取地点の濃度

同一地点で高濃度となる傾向

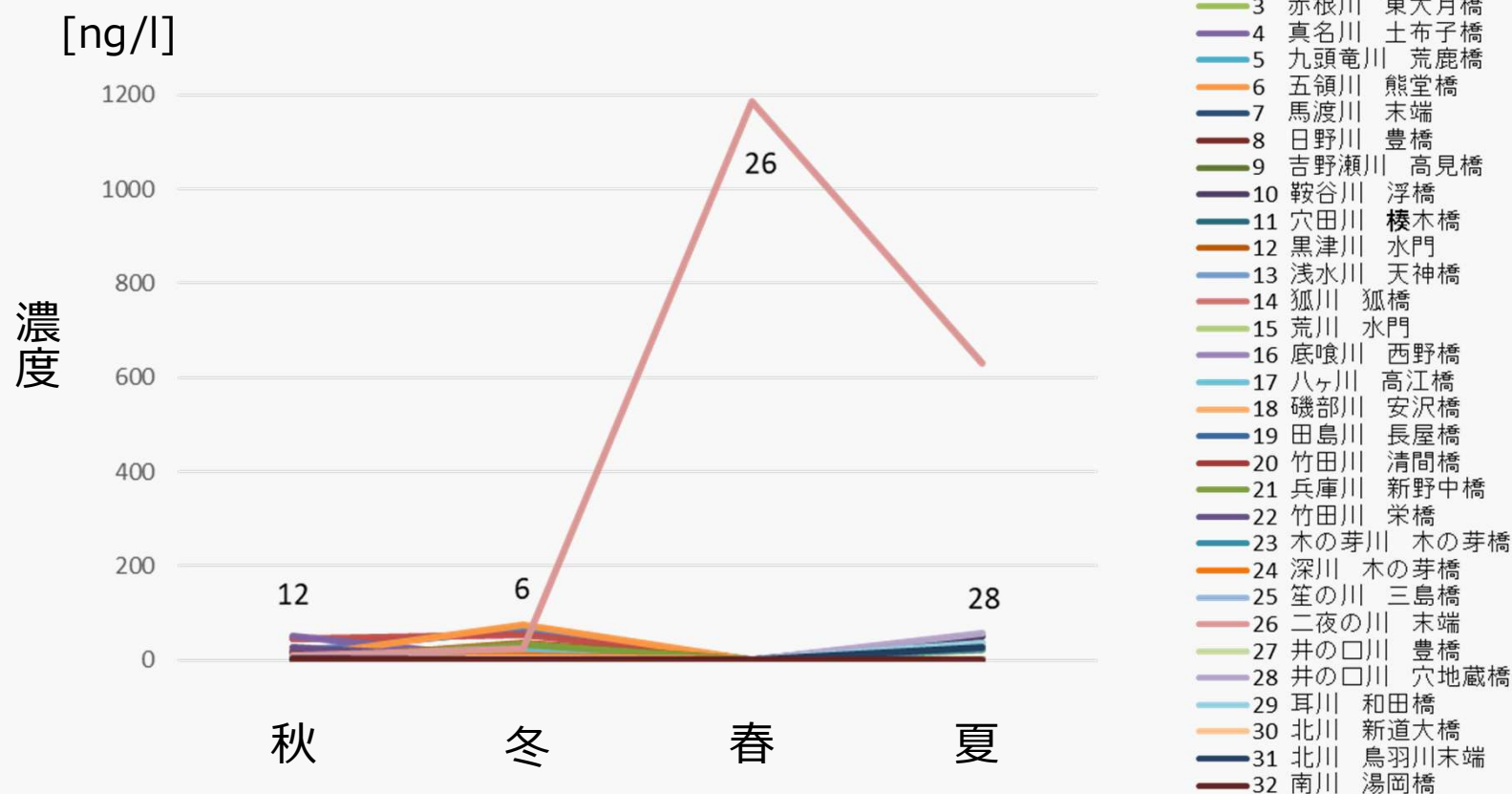
[ng/l]



対象物質の季節変動 (1/2)

⑦リン酸トリス（2-クロロエチル）

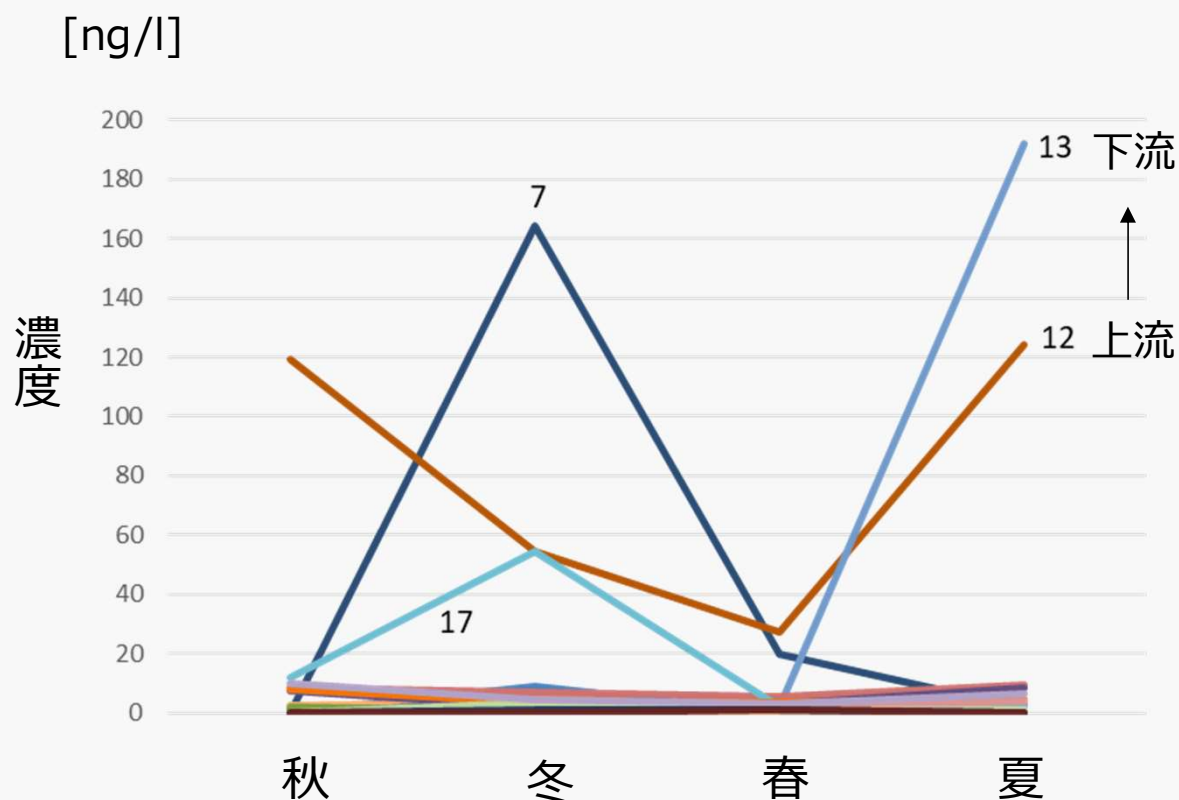
地点26の春・夏に高濃度



対象物質の季節変動 (2/2)

①リン酸トリエチル

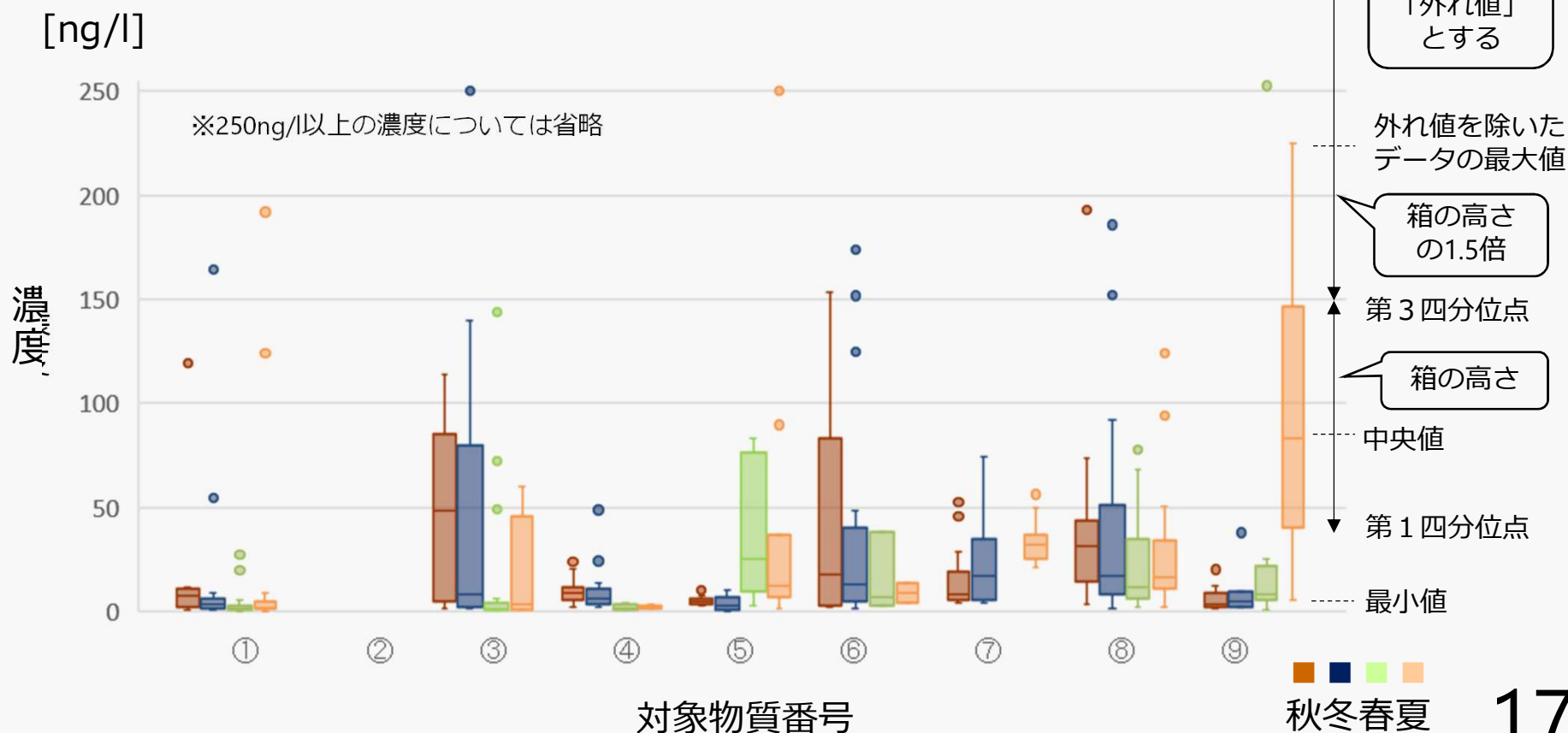
地点7と17で同じ変動傾向



- 1 大納川 末端
- 2 清滝川 新在家橋
- 3 赤根川 東大月橋
- 4 真名川 土布子橋
- 5 九頭竜川 荒鹿橋
- 6 五領川 熊堂橋
- 7 馬渡川 末端
- 8 日野川 豊橋
- 9 吉野瀬川 高見橋
- 10 鞍谷川 浮橋
- 11 穴田川 榑木橋
- 12 黒津川 水門
- 13 浅水川 天神橋
- 14 狐川 狐橋
- 15 荒川 水門
- 16 底喰川 西野橋
- 17 ハヶ川 高江橋
- 18 磯部川 安沢橋
- 19 田島川 長屋橋
- 20 竹田川 清間橋
- 21 兵庫川 新野中橋
- 22 竹田川 栄橋
- 23 木の芽川 木の芽橋
- 24 深川 木の芽橋
- 25 笙の川 三島橋
- 26 二夜の川 末端
- 27 井の口川 豊橋
- 28 井の口川 穴地蔵橋
- 29 耳川 和田橋
- 30 北川 新道大橋
- 31 北川 鳥羽川末端
- 32 南川 湯岡橋

対象物質の濃度分布

全体的に似たような分布形状を示し、
中央値は秋に高く、春に低くなる傾向



まとめ

- ・ ②リン酸トリプロピルを除く 8 物質を検出し、県内河川に存在しているPFRsを特定
- ・ 検出濃度は予測無影響濃度以下であり、水生生物への影響は低いと予想
- ・ 特徴的な濃度傾向を示す採取地点を把握
 - 詳細調査を実施する予定
- ・ HBCDの高濃度地点との関係性については整理中